

Beiträge zur Kenntniss natürlicher wasserhaltiger Doppelsulfate.

Von **Dr. J. Blaas,**

Docent an der Universität Innsbruck.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1883.)

In meiner Beschreibung jüngerer Eruptivgesteine Persiens¹ erwähnte ich kurz einiger Stufen aus der Gegend von Madeni Zakh, in welchen mehrere Mineralien aus der Gruppe der wasserhaltigen Doppelsulfate als Zersetzungsproducte eisenkieshaltiger trachytischer Gesteine, wovon in jedem Stücke noch ein wenig zersetzter Kern vorhanden ist, vorkommen.

Die inzwischen durchgeführte Untersuchung derselben ergab mehrere für die Kenntniss dieser Mineralgruppe bedeutsame Resultate, die ich mir im folgenden mitzutheilen erlaube.

Es lagen mir zwei kleinere Handstücke vor, welche an der Oberfläche stark verwittert und mit einer gelbgrauen, mehligten Kruste überzogen waren. Beim Zerschlagen traten in beiden innig verwachsen vier sehr frisch erhaltene Mineralspecies zutage. Die Hauptmasse des einen Stückes bildete ein weisses, feinfaseriges Mineral, in welchem eingebettet grünschwarze, über 1 Cm. grosse Krystalle von anscheinend regulärer Form lagen. Die Krystalle gehören dem Voltaït an. Neben diesem fanden sich Nester eines ockergelben, feinkrystallinen Pulvers. Die Nester zeigten gewöhnlich noch sehr deutlich die Umgrenzung des Voltaïts, aus dessen Zersetzung das gelbe Mineral offenbar hervorgegangen ist. Dasselbe erwies sich bei der folgenden Untersuchung als ein neues Mineral, für das ich mit Rücksicht

¹ Tschermaks Min. petrogr. Mittheilungen 1881. 499.

auf sein erstes Auftreten als Umwandlungsproduct des Voltaits den Namen Metavoltin in Vorschlag bringen möchte.

Die Hauptmasse des anderen Stückes bestand aus einem violettbraunen, glasglänzenden, krystallinen Minerale, welches optisch zweiachsig und seiner chemischen Zusammensetzung nach mit Botryogen identisch ist. Das Mineral ist durchsetzt von Adern der weissen faserigen Species und umschliesst zahlreiche kleine Voltaitkrystalle.

Das weisse Muttermineral der grössern Voltaitkrystalle besteht zum grössten Theil aus innig miteinander verfilzten Fasern von asbestähnlichem Aussehen; in dickeren Partien erscheint der Filz grau, fettglänzend. Zwischen durch ziehen sich plattenförmige Lagen mit parallelen, senkrecht zur Begrenzungsfläche stehenden Fasern, also in einer Weise, wie man es bei Chrysotil sieht. Hier sind die Fasern seidenglänzend, die Platten bei grösserer Dicke grünlich durchscheinend, mild und weich.

Unter dem Mikroskope erscheinen die Fasern selbst bei den stärksten Vergrösserungen nur als ungemein feine Linien, die sich als doppelbrechend erweisen. Sie scheinen schief auszulösen, da ein Bündel derselben bei Parallelstellung mit einem Nicolhauptsnitte nur dunkle Linien zeigt, welche bei Drehung nach rechts oder links sich aufhellen, während andere, früher lichte, sich verdunkeln.

Das Mineral löst sich leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, die Lösung, welche sauer reagirt, trübt sich auch beim Kochen nicht. Im Kolben erhält man Wasser, in der Pinzette geglüht erhält man zuerst eine weisse, sehr leichte und leicht zerreibliche Masse, stärker geglüht eine gelblich weisse, aufgeblähte Masse, die nicht auf die Magnethadel wirkt.

Ein qualitativer Versuch ergab Schwefelsäure, Thonerde, Eisen und Magnesia. Die quantitative Analyse liess im Wesentlichen Übereinstimmung mit dem von Forchhammer¹ analysirten Hversalt erkennen. Das Mineral wird gewöhnlich Federalaun genannt, ein Name, der bis auf „Alaun“ bezeichnend ist. Es krystallisirt aus wässriger Lösung in der That in Krystallgruppen

¹ Jahresbericht ü. d. Fortschr. d. Chemie u. Miner. XXIII, 263.

welche einer Feder vollkommen gleich sehen. Zu den Alaunen wird es mit Rücksicht auf sein Krystallsystem und den geringeren Wassergehalt wohl mit Unrecht gestellt.

Voltait.

Die grösseren Krystalle sind gewöhnlich von Adern des weissen Hversalts durchzogen, enthalten Pyritkrystalle und Quarzkörner.

Wie erwähnt scheinen die Krystalle dem tesseralen Systeme anzugehören und wurden auch bisher für tesseral gehalten. Die kleinen Krystalle zeigen vorwiegend die Combination (111) (100), wobei bald das Octaeder, bald das Hexaeder vorherrscht.

An den grösseren Individuen und Gruppen, denn als solche erweisen sich die grossen Exemplare gewöhnlich schon auf den ersten Blick, beobachtet man meist noch ein scheinbares Rhombendodekaeder als Abstumpfung der Octaederkanten. An einer grösseren Gruppe (Vgl. Fig. 1) und wenigen kleinen Krystallen wurden auch scheinbare Ikositetraederflächen beobachtet.

Das Mineral ist grünschwarz, in grösseren Stückchen undurchsichtig, an den Kanten ölgrün durchscheinend.

Die Farbe des Striches ist grüngrau. Der Bruch muschelig, stellenweise geradlinig gerieft, fettglänzend. Frisch ausgelöste Krystalle besitzen lebhaft glänzende Flächen, welche aber bald sich etwas trüben, in diesem Zustande jedoch verbleiben und nicht weiter verwittern.¹ Das Mineral ist spröde. Die Härte liegt über 3, nahe bei 4. (Das Mineral ritzt Kalkspath leicht und wird vom Flussspath schwer geritzt.) Die Bestimmung des specifischen Gewichtes stiess deshalb auf bedeutende Schwierigkeiten, weil kaum eine genügende Menge Material ohne Pyrit-einschlüsse aufzutreiben war. Das Mittel aus zwei Bestimmungen von ziemlich reinem Material ergab 2, 6. Die Krystallflächen zeigen überall negative Abdrücke des umhüllenden Hversalts.

¹ Vergl. die gegentheilige Angabe bei Seacchi, Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 4, 163.

Das Mineral ist in kaltem Wasser schwer löslich, die Lösung trübt sich nach einiger Zeit und reagirt schwach sauer. Beim Kochen scheidet sich ein citrongelbes Pulver ab. Setzt man etwas Schwefelsäure zu, so erhält man eine lichtgrünliche, klare Lösung.

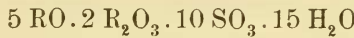
Im Kolben gibt es Wasser, trübt sich und wird licht bläulich grün. Bei schwachem Glühen wird es rothbraun und verliert Schwefelsäure. Aus der salzsauren Lösung fällt Chlorbaryum schwefelsauren Baryt, mit Ammon erhält man einen flockigen, gelbbraunen Niederschlag. Im Filtrate erkennt man mit phosphorsaurem Ammon Magnesia. Die Flammenreaction ergibt Kali und Natron. Im chemischen Befunde fällt somit das Vorhandensein von Magnesia gegenüber allen bisherigen Voltaitanalysen auf.

Der Magnesiagehalt, sowie die bedeutenden Differenzen unter den bisher durchgeführten Analysen dieses Minerals nöthigten zu einer neuerlichen chemischen Untersuchung, die ich um so lieber unternahm, als das mir zur Verfügung stehende Material sehr rein und ausreichend sich erwies und somit verlässlichere Resultate zu erwarten waren. — Die Analyse dieses, sowie der übrigen in dieser Arbeit behandelten Sulfate wurde in folgender Weise durchgeführt: Die Schwefelsäure wurde als schwefelsaurer Baryt gewogen, Eisenoxyd und Thonerde mit Ammon gefällt und mit Kalilauge getrennt. Magnesia, Kali und Natron wurden vereint als Sulfate gewogen und daraus die Magnesia mit phosphorsaurem Ammon niedergeschlagen, die Schwefelsäure nach Entfernung der Phosphorsäure mit Chlorbaryum gefällt und Kali und Natron aus der Differenz berechnet. Das Eisenoxydul wurde aus einer zweiten im Kohlensäurestrom vorsichtig gelösten Menge massanalytisch mit Chamäleon bestimmt. Der Wassergehalt wurde aus dem kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneten Materiale auf zweierlei Weise ermittelt: einmal direct durch Wägung im Chlorecalciumrohr, dann aus dem Glühverluste. Jedesmal wurde vorsichtshalber die Substanz mit gut ausgeglühtem Bleioxyd gemengt. Eisenoxyd und Thonerde ergaben sich auch noch auf eine zweite Weise, indem beide vereint gewogen, dann mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, aus der Lösung der Schmelze das Eisen nach Reduction mit Zink

massanalytisch bestimmt und die Thonerde aus der Differenz berechnet wurde. Die Analyse des Voltaits wurde dreimal wiederholt. Die Menge des jedesmal verwendeten Materials betrug circa 1 Grm.

Die Differenz der einzelnen Bestimmungen erreichte bei Wasser und Eisenoxydul 0.7%, bei den übrigen Bestandtheilen ungefähr 0.5%

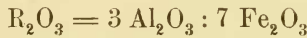
Die auf diese Weise gefundene procentische Zusammensetzung des Voltaits führt auf die Formel:



wobei



und



ist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	Gefunden	Moleküle			Berechnet
Schwefelsäure . . .	49.12	0.614	50	10	49.24
Eisenoxyd	13.85	0.086	7	2	13.78
Thonerde	3.72	0.036	3		3.80
Eisenoxydul	5.24	0.072	6	5	5.33
Magnesia	7.35	0.183	15		7.38
Kali	2.37	0.025	2		2.32
Natron	1.62	0.026	2	1.53	
Wasser	16.60	0.911	75	15	16.62
	99.87				100.00

Nach der vorliegenden Analyse erscheint der Voltait als ein basisches Salz im Gegensatze zu den Bestimmungen von Abich und Tschermak, welche das Salz als normales auffassen. Wie jedoch aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, führt nur die Analyse von Abich ungezwungen auf ein normales Salz, während die analytischen Daten bei Tschermak eher auf ein basisches Sulfat hindeuten.

Über die Art der Gruppierung vermag ich vor der Hand nichts Bestimmtes mitzutheilen; fasst man das erste Glied als normales Salz auf, so erscheint das zweite bis auf den Wassergehalt identisch mit dem von H. Rose analysirten Copiapit.

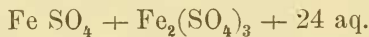
Es ist dann



Bisher wurden Voltaït oder voltaïtfähnliche Mineralien wiederholt untersucht.

Die erste Nachricht über das Mineral rührt von Breislak her, welcher im Jahre 1792 in einem „Essai minerologique sur la solfatare de Puozzole“ dasselbe beschreibt. Im Jahre 1841 untersuchte Scacchi das Mineral.¹

Es war damals nur in kleinen, undeutlichen Krystallen von 2·5 Mm. Durchmesser verwachsen mit Halotrichit bekannt und schwer von den Beimengungen zu trennen. Aus der scheinbaren Gleichheit der Form mit Alaun und einer theilweisen Analyse, welche neben Schwefelsäure Eisenoxyd und -oxydul ergab, vermuthete Scacchi, dass das Mineral ein Alaun sei, in welchem alle Thonerde durch Eisenoxyd und alles Kali durch Eisenoxydul vertreten sei und schrieb seine Formel:



Auffallend ist, das Scacchi die leichte Verwitterbarkeit des Minerals hervorhebt. Nach dem genannten Forscher soll der Voltaït nicht aus Eisenkies hervorgehen, sondern eine Neubildung sein, welche sich auf Halotrichit durch Zersetzung des Nebengesteines bildet, da er sah, wie sich auf letzterem Minerale schwarze Punkte bildeten, welche sich allmählig vergrösserten und flechtenartig ausbreiteten. Vergleiche diesbezüglich den Anhang zu dieser Arbeit.

Eine Analyse Dufrénoy's² ergab:

Schwefelsäure	45·67 ³
Thonerde	3·27
Eisenoxydul	28·69 ⁴
Kali	5·47
Wassser	15·77
Rückstand	0·46
	<hr/>
	99·33

¹ Vergl. Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellschaft 4, 163.

² Ann. Min. III. 9. 165.

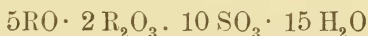
³ Bei Rammelsberg, Mineralchemie 279 steht irrthümlich 35, 67.

⁴ Tschermak, Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien 56, 833 führt diese 28, 69 als Eisenoxyd an.

Da Dufrénoy es unterlassen hatte das vorhandene Eisenoxyd zu bestimmen, lässt sich die Analyse nicht in Einklang mit den übrigen Voltaitanalysen bringen. Bemerkenswerth ist jedoch folgende Betrachtung. Der Thonerdegehalt der obigen Analyse stimmt nahezu mit dem in meiner Analyse überein. Dürfte man annehmen, dass dies auch mit dem Eisenoxydgehalt der Fall war, so erhält man aus dem von der obigen Analyse abgeleiteten Eisengehalte folgende procentische Zusammensetzung des von Dufrénoy untersuchten Voltaits und ein Molekularverhältniss, welches vollständig mit dem aus meiner Analyse abgeleiteten übereinstimmt.

		Moleküle
Schwefelsäure	45·67	$\overbrace{4\cdot9} = 10$
Eisenoxyd	13·78	} $R_2O_3 = 1 = 2$
Thonerde	3·27	
Eisenoxydul	16·15	} $RO = 2\cdot5 = 5$
Kali	5·47	
Wasser	15·77	7·5 = 15
	100·11	

Das Verhältniss von Eisenoxyd und Thonerde ist nahezu = 3 : 1, das von Eisenoxydul und Kali = 4 : 1. Berechnet man daraus und unter Zugrundelegung der Formel

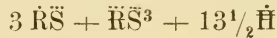


die Zusammensetzung, so erhält man folgende Werthe, die mit dem (theilweise hypothetischen) Analysenresultate hinreichend übereinstimmen.

Schwefelsäure	45·88	
Eisenoxyd	13·77	
Thonerde	2·96	
Eisenoxydul	16·52	
Kali	5·39	
Wasser	15·48	
	100·00	

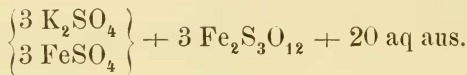
Im Jahre 1842 erhielt Abich¹ künstlich ein ähnliches Salz, indem er Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure und Salpetersäure versetzte, eine Kalialaunlösung beifügte und verdampfte. Der dabei entstehende grünschwarze Rückstand wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und nach Zusatz von Kupfervitriol der langsamen Verdunstung überlassen, wobei sich schwarze reguläre Krystalle ausschieden.

Aus der untenfolgenden procentischen Zusammensetzung leitet Abich die Formel:



ab, in welcher $\overset{\cdot\cdot}{R}$ Eisenoxydul und Kali, $\overset{\cdot\cdot}{R}\overset{\cdot\cdot}{S}$ Eisenoxyd nebst etwas Thonerde bedeutet.

Rammelsberg² drückt Abichs Analyse durch die Formel:



So sehr es ausser allem Zweifel ist, dass Abichs Salz identisch mit dem natürlichen Voltait ist, so schwierig ist es andererseits, seine Analyse mit den übrigen Voltaitanalysen in Einklang zu bringen.

Die letzte Arbeit über natürlichen Voltait veröffentlichte Tschermak³ im Jahre 1867. Sie betraf von Paulinyi aufgefundenene 1—6 Mm. grosse, in faserigen Eisenvitriol eingeschlossene Krystalle von Kremnitz. Paulinyi, dessen Voltaitanalyse vollständig unbrauchbar ist, hielt das Mineral für ein neues und gab ihm den Namen Pettkoit, eine Species, die auch in die neueste Auflage von Quenstedt's Mineralogie übergegangen ist.

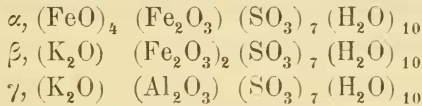
Morphologische und physikalische Eigenschaften des Kremnitzer Voltaits stimmen im Wesentlichen mit denen des persischen überein.

¹ Berg- und hüttenm. Zeitung 1842, Nr. 17.

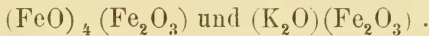
² Mineralchemie 279.

³ Anzeiger d. kais. Akad. d. Wiss. IV, 218, u. Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. 56, 831.

Aus dem unten angeführten Analysenresultate schliesst Tschermak, dass eine isomorphe Mischung von wenigstens drei normalen Doppelsulfaten folgender Form vorliegt:



Die Isomorphie der Glieder:



findet eine Analogie bei den Feldspathen und der Augitgruppe. Allerdings ist dabei auch eine Isomorphie mit der Gruppe $(\text{K}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)$ vorausgesetzt.

Die analytischen Daten bei Abich und Tschermak stimmen, mit Ausnahme jener für Wasser und Schwefelsäure, nicht überein. Abgesehen davon hebt Tschermak folgende Beziehungen zwischen beiden hervor.

Erstens ist das Verhältniss zwischen den Sauerstoffatomen und den übrigen Atomen, zweitens das der Schwefelsäure und des Wassers in beiden Analysen dasselbe. Drittens sei die Menge des Sauerstoffes der Schwefelsäure in beiden dreimal so gross als der übrige nach Abzug des Wassers. Letzteres ist nicht vollständig richtig. Dieses Verhältniss ist bei Abich in der That genau = 3 : 1, bei Tschermak so wie in Dufrénoy's und meiner Analyse = 2·7 : 1

Von der Überschreitung dieses Verhältnisses kommt es auch, dass die aus der Formel von Tschermak berechnete Schwefelsäuremenge die gefundene fast um 1% übersteigt.

Indem Tschermak für den Kremnitzer Voltait obige Verbindungen im Verhältniss von 22 α : 5 β : 9 γ , für das von Abich dargestellte Salz das Verhältniss 8 α : 7 β : 2 γ voraussetzte, liessen sich die berechneten Zahlen mit dem Analysenresultate, sowie beide Analysen, untereinander in hinreichende Übereinstimmung bringen. Mit der vorliegenden Analyse lässt sich weder Abichs Analyse, noch die von Tschermak auf einem einfachen Wege in Einklang bringen. Beide, besonders aber Abichs Analyse, weisen einen verhältnissmässig grösseren Schwefelsäuregehalt auf, so dass beide auf ein neutrales Salz führen. Ich richtete daher mein Hauptaugenmerk auf die Be-

stimmung der Schwefelsäure, ohne jedoch bei allen drei Versuchen einen höheren als den angeführten Procentsatz zu finden. Zum Vergleiche mögen hier die vier Analysen in Parallele gestellt und das sich hieraus ergebende Molekularverhältniss für gleiche R_2O_3 angeführt werden.

	Dufrénoy		Abich		Tschermak		Blaas	
Schwefels.	45·67	—	48·32	= 9	48·0	= 9	49·12	= 10
Eisenoxyd.	(13·78)	} = 2	17·65	} = 2	12·9	} = 2	13·85	} = 2
Thonerde	3·27		2·20		5·1		3·72	
Eisenoxydul.	28·69	(16·15)	11·60	} = 3	15·6	} = 3·9	5·24	} = 5
Magnesia	—	—	—		—		7·35	
Kali	5·47	} = 5	4·04 ¹	} = 3	3·6	} = 3·9	2·37	} = 5
Natron.	—		0·25		—		1·62	
Wasser	15·77	—	15·94	= 13·6	15·3	= 13	16·60	= 15

Trotz der erheblichen Abweichung der vier Analysen von einander zeigt sich doch in mancher Beziehung eine bemerkenswerthe Übereinstimmung. So verhält sich in allen die Anzahl der Schwefelsäuremoleküle zu denen von Wasser nahe wie 2 : 3; der Eisengehalt in den drei ersten Analysen differirt sehr wenig (derselbe beträgt bei Dufrénoy 22·31%, bei Abich 21·38%, bei Tschermak 21·16%). Die Differenzen zeigen sich also besonders in dem Verhältniss $R_2O_3:RO$, welches bei Tschermak und besonders bei Abich grösser als bei der Analyse Dufrénoy und der meinigen ist.

Frägt man sich um den Grund dieser auffallenden Verschiedenheiten, so kann man denselben, wenigstens für die Analyse von Tschermak, vielleicht darin finden, dass das Analysenmaterial nicht rein genug herzustellen und die verwendbaren Quantitäten zu gering waren. So zeigen wenigstens alle mir vorliegenden kleinen persischen Krystalle, abgesehen von den innig damit verwachsenen Muttermineralien, im Dünnschliffe zahlreiche Verunreinigungen im Innern; so gewöhnlich staubartige Partien² und besonders zahlreiche gelbe Flecken, welche das erste Stadium der Umwandlung zu dem später

¹ Bei Dana, A System of Min. 652 findet sich irrthüml. $K_2O = 0·4$
 $Na_2O = 6·25$ zitiert.

² Vergl. auch Seacchi Jahrbuch für Mineralogie 1853, 599.

behandelten hexagonalen Eisenoxydkalisulfat, dem Metavoltin darstellen. Daher mag sich denn auch der grössere Gehalt an Eisenoxyd erklären. Dagegen sind die grösseren Krystalle durchaus vollkommen intact und es wurden deshalb nur Splitter von solchen zu den von mir angeführten Analysen verwendet.

Der Voltait wurde bisher allgemein für tesserall gehalten, und in der That zeigen die Krystalle so ausgesprochenen Habitus der regulären Formen, dass, so lange nur kleine Individuen vorlagen und die optische Untersuchung unterblieb, ein diesbezüglicher Irrthum begreiflich ist. An den kleinen Krystallen ist zunächst kein Grund vorhanden, die Combination nicht für die eines Oktaeders mit einem Hexaeder anzusehen, zu dem öfter noch die Flächen des Dodekaeders treten. Es gelang mir jedoch auch unter den kleinen Individuen solche aufzufinden, an welchen scheinbare Ikositetraederflächen (*i*) und zwar nur an zwei entgegengesetzten Polen entwickelt sind.

Auffallend ist zugleich schon an diesen kleinen Krystallen und Gruppen eine Vorliebe zu Verwachsungen nach Flächen des Rhombendodekaeders. Da nirgends eine hemiedrische Ausbildung zu beobachten war und die erwähnte Zwillingsbildung an einer grösseren Gruppe besonders deutlich hervortrat, untersuchte ich dünne Splitter im Polarisationsapparate und war nicht wenig überrascht, das Mineral in brillantem Gelb, Roth und Blau aufleuchten zu sehen, Dichroismus jedoch fehlt. Sofort angefertigte Dünnschliffe ergaben nun ein zweifellos optisch einaxiges Mineral mit negativer Doppelbrechung und wiederholter Verzwillingung.

Legt man ein scheinbar einfaches kleines Kryställchen der Combination (111) (100) mit stark entwickelten Hexaederflächen so zwischen die rechtwinkelig gekreuzten Nicols, dass man durch ein Paar der letzteren sieht, so erscheint das Mineral nahezu vollständig dunkel, wenn die Diagonalen der Hexaederflächen d. i. die Oktaederaxen, mit den Nicolhaupt schnitten zusammenfallen.

Nach einer Drehung um 45° bleibt der mittlere Theil des Krystalles dunkel (zum Theil weil das Mineral in dickeren Platten undurchsichtig ist), an den Conturen jedoch, welche die Projection der vertikalen Hexaederflächen darstellen, treten vier

helle färbige Leisten auf, die nach einer weiteren Drehung um 45° wieder dunkel werden.

Fig. 3 illustriert die beschriebene Erscheinung. Schleift man das Krystälchen parallel dem Flächenpaar, durch welches man gesehen, zu einer durchsichtigen Platte, so erhält man unter gleichen Umständen, wie früher, das heisst wenn die Oktaederaxen mit den Nicolhauptschnitten den $\sphericalangle 45^\circ$ bilden, die in Fig. 4 dargestellte Erscheinung. Das mittlere quadratische Feld, das von der Projection der Flächen einer Deuteropyramide begrenzt ist, bleibt bei einer vollen Horizontaldrehung dunkel und zeigt in convergentem Lichte das Axenbild einaxiger Krystalle.

Auf den Flächen der Deuteropyramide sind also vier Individuen derart aufgewachsen, dass ihre Axen in der Horizontalebene liegen. Es tritt daher vollkommene Dunkelheit ein, wenn die Platte aus der in der Fig. dargestellten Lage um 45° gedreht wird. Daraus geht hervor, dass wir es hier mit einem tetragonalen Minerale zu thun haben, das in ähnlicher Weise verzwillingt ist, wie man es an Hausmannitkrystallen zuweilen beobachtet. Um ein centrales Individuum gruppieren sich mit ihm in Zwillingstellung, nach dem Gesetze: Zwillingsebene die Deuteropyramide, verwachsen vier andere Individuen. Die Grenzen der einzelnen verwachsenen Individuen gegen einander sind häufig, besonders an den kleinen Gruppen scharf geradlinig, an den grösseren jedoch öfter ganz unregelmässig und erscheinen daher solche Gruppen im Dünnschliff innig durcheinander gewachsen als ein buntfärbiges Aggregat.

Sehr deutlich zeigte sich auch ohne optischen Behelf diese eigenthümliche Verwachsungsart an einer etwa einen Centimeter grossen, leider nicht mehr intacten Gruppe, welche in Fig. 1 in sechsfacher Vergrösserung dargestellt ist. An derselben trat neben den gewöhnlichen Flächen noch sehr deutlich die oben erwähnte stumpfe Pyramide (*i*) auf, wodurch die einzelnen Individuen besser von einander unterschieden werden konnten.

Die nun vorgenommene Winkelmessung hatte mit mehreren ihre Genauigkeit beeinträchtigenden Umständen zu kämpfen. Schon früher ausgelöste Krystalle konnten zur Messung nicht verwendet werden, da die Flächen bereits von ihrem Glanze

verloren hatten und kaum ein Reflexbild gaben. Frisch ausgelöste Krystalle dagegen zeigten sehr lebhaften Glanz, der aber an der Luft viel matter wurde; doch gaben sie immer noch ein deutliches, gewöhnlich etwas verwaschenes Reflexbild ohne erkenntliches Fadenkreuz, da, wie schon früher erwähnt, sämmtliche Flächen durch negative Abdrücke des Hversalts an ihrer Glätte beeinträchtigt wurden. Gemessen wurden an zwei Krystallen die Winkel der Zonen (111) (001) und (111) (101) mit häufiger Wiederholung

Die Maximal-Differenz der Messungen betrug 30'.

Setzt man die vorwiegend auftretende Oktaederfläche (Pyramide) = (111), so sind die gemessenen Winkel folgende:

$$\begin{aligned}
 (111) (101) &= 35^\circ 15' \\
 (111) (001) &= 54^\circ 49' \\
 (111) (11l) &= 20^\circ 15' \\
 (001) (11l) &= 34^\circ 34'
 \end{aligned}$$

wobei die Winkel der Fläche (11 *l*) wegen Kleinheit der letzteren mit der Loupe gemessen wurden und das geringste Vertrauen verdienen.

Diese Winkelwerthe stimmen nahezu vollständig mit den entsprechenden im tesserale System überein und liegt die Abweichung von diesen wenigstens für die ersten beiden Kanten innerhalb der durch die oben angeführten Umstände bedingten Fehlergrenze. Aus ihnen lässt sich somit das Verhältniss $a : c$, das sehr nahe gleich 1 sein muss, nicht bestimmen. Vergleicht man den Winkel der stumpfen Pyramide (11 *l*) ($\bar{1}\bar{1}l$) = $47^\circ 18'$ wie er sich aus den gemessenen ergibt, mit dem Winkel des nächst einfachen Ikositetraeders im Tesseralsystem (112) ($\bar{1}\bar{1}2$) = $48^\circ 11'$, so ergibt sich, wenn man $l = 2$ setzt für die Grundpyramide das Parameterverhältniss

$$a : c = 1 : 0.9744$$

Berechnet man aus diesem Verhältniss z. B. den Winkel (111) (001), so erhält man

$$(111) (001) = 54^\circ 02'$$

gegenüber dem gemessenen

$$(111) (001) = 54^\circ 49'$$

also eine Differenz von $47'$, die sicherlich zu gross ist. Es nähert sich daher das Verhältniss von $a : c$ gewiss noch mehr dem Werthe $1 : 1$. Dass dem wirklich so ist, geht auch aus der Beschaffenheit der Krystallflächen hervor.

In Fig. 1 und der Projection Fig. 2 sind nachstehende Flächensignaturen gebraucht.

Im Individuum	I	II	III	etc.
ist (111) = a	a'	a''		
(010) = (100) = a	a'	a''		
(001) = c	c'	c''		
(011) = (101) = δ	δ'	δ''		
(110) = δ	δ'	δ''		
(112) = \bar{i}	\bar{i}'	\bar{i}''		

Nach dem hier auftretenden Zwillingsgesetze fallen in eine Zone die Flächen a und c mit a' und c' u. s. w. und deren Pole liegen einander um so näher, je mehr sich das Verhältniss der Parameter $a : c$ dem Werthe 1 nähert. Nun lassen sich bei der oben beschriebenen Beschaffenheit der Krystallflächen in der That weder auf den a - noch auf den übrigen Flächen mehrere Reflexe mit Sicherheit erkennen. Es ist daher bei dem Umstande, dass der Fehler der Winkelmessung $\frac{1}{2}$ Grad erreicht, aus den vorliegenden Krystallen das wahre Axen-Verhältniss nicht zu eruiren.

Löst man Voltait in Wasser und lässt letzteres verdunsten, so erhält man nicht mehr Voltait, sondern ein weisses faseriges Aggregat doppelbrechender Nadeln und gelbe sechsseitige Täfelchen von Metavoltin. Setzt man jedoch der Lösung einen Tropfen Schwefelsäure zu, so scheiden sich nach einiger Zeit halbkugelige, zuweilen auch von Krystallflächen begränzte Voltaitkrystalle von etwa 0.5 Mm. Grösse ab.

Dieselben zeigen einen radialen Bau und sind gewöhnlich von mehreren oder wenigen radialen Spalten durchsetzt, nach welchen sie leicht zerbrechen. Lässt man Wasser längere Zeit auf sie einwirken, so lösen sie sich allmählig in der Weise auf, dass schliesslich nur mehr ein Aggregat radial gestellter Nadeln zurückbleibt, welche erst nach längerem Einwirken des Wassers zerfliessen.

Gestalt und die Stadien dieses Auflösungs Vorganges stellen die Fig. 8, 9 und 7 dar. Eigenthümlich sind die optischen Erscheinungen, welche diese Aggregate zeigen. Bringt man dieselben im parallelen Lichte zwischen rechtwinkelig gekreuzte Nicols, so erscheinen sie in der Lage, wie sie Fig. 5¹ darstellt, von einem dunkeln Kreuz durchzogen, dessen Arme den Nicol-Hauptschnitten parallel sind. Dreht man die Nicols zur Parallelstellung, so verschwindet das Kreuz und das Präparat erscheint hell. Dreht man hingegen das letztere bei gekreuzten Nicols, so tritt folgende Erscheinung ein: Während einer Drehung von circa 30° aus der Stellung Fig. 5 in der Richtung des Pfeiles folgen die dunkeln Kreuzesarme mit ungefähr gleicher Winkelgeschwindigkeit; während einer weiteren Drehung des Präparats um 15° in die Stellung Fig. 6 wird der ganze Krystall dunkel. Trotzdem bemerkt man aber deutlich, wie die Kreuzesarme nun mit viel grösserer Winkelgeschwindigkeit voraneilen. Nach einer Drehung des Präparats um 45° aus der ersten Stellung repräsentirt sich dasselbe wie in Fig. 6 dargestellt. Die früher lichten Stellen sind ganz dunkel geworden und von den Kreuzesarmen, die kaum bemerklich sind, durchzogen, während die zuerst dunkeln Stellen scheinbar sich aufgehellt haben. Es wäre übrigens auch möglich, dass diese Aufhellung eine Täuschung ist, weil der Gegensatz mit den hellen Feldern wegfällt. Nimmt man letzteres an, so unterscheidet sich die Erscheinung kaum wesentlich von der früher an grösseren natürlichen Krystallen beschriebenen. Wir haben ein Individuum parallel *c* gesehen, in welches in Zwillingsstellung radial zahlreiche kleinere Individuen eingewachsen sind.

Metavoltin.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist der Voltait bereits stellenweise vollständig durch ein schuppiges Aggregat gelber Kryställchen, von denen die einzelnen oft kaum 0.5 Mm. Grösse erreichen, verdrängt.

Auf den ersten Blick glaubt man es mit jenem morphologisch und chemisch nur vag definirten Misy zu thun zu haben, dessen Analysen auf ein wasserhaltiges basisches Eisensulfat hindeuten.

¹ Hier wurde ein Individuum mit deutlicher Krystallungsgrenzung gewählt.

Da jedoch bei einer Vorprobe unser Mineral sich als ein wasserhältiges Doppelsulfat von Eisen Kali und Natron erwies, musste zu einer genaueren Untersuchung geschritten werden.

Die Farbe des Aggregats ist schwefel- bis ockergelb, in grösseren Partien braungelb. Die Schuppen haften fest aneinander. Unter dem Mikroskope erweisen sie sich als gewöhnlich zerbrochene, regulär sechsseitige Täfelchen, umgelegt als kurze hexagonale Prismen mit Endfläche. Die optische Untersuchung bestätigt, dass das Mineral dem hexagonalen Systeme angehört.

Durch die Basis gesehen bleiben die Täfelchen zwischen gekreuzten Nicols bei einer vollen Horizontal Drehung dunkel, durch ein Paar Prismenflächen werden sie dunkel, wenn die Prismenkanten mit einem Nicolhauptschnitt zusammenfallen. In anderen Stellungen zeigen sich lebhaft, meist gelbe, rothe und grüne Interferenzfarben. Der Dichroismus ist selbst an dünnen Kryställchen sehr auffallend. Durch die Basis gesehen erscheinen die Täfelchen schwefelgelb, wenn sie dünn sind, ockergelb bis braungelb bei grösserer Dicke, wobei dann meist ihre Durchsichtigkeit leidet. Durch die Prismenflächen zeigen sie die Basisfarbe, wenn das Licht senkrecht zu c schwingt, parallel c schwingendes Licht erscheint grün.

Es ist also ω gelb, ε grün.

Das Mineral löst sich schwer und unvollkommen in kaltem Wasser, die Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen scheidet sich ein roth-gelbes Pulver ab. Auch in verdünnter Salzsäure ist es nur langsam zu einer grünlichgelben Flüssigkeit löslich. Im Kolben gibt es Wasser, in der Pinzette geglüht eine rothbraune Schlacke. Die Härte des Minerals ist 2·5, das specifische Gewicht konnte auf 2·53 festgestellt werden.

Ein qualitativer Versuch ergibt Schwefelsäure, Eisen, Kali und Natron.

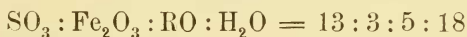
Zur quantitativen Analyse wurden 0·9532 Grm. möglichst rein ausgesucht, dann durch rasches Waschen von dem etwa noch vorhandenen fein vertheilten Hversalt befreit, über Schwefelsäure getrocknet und nach Zusatz von etwas Salzsäure im Kohlensäurestrom gelöst, das Eisenoxydul von $\frac{1}{5}$ der Substanz mit Chamäleon bestimmt, und das übrige zur Bestimmung von Eisenoxyd, Alkalien und Schwefelsäure benützt. Das Wasser

wurde auch aus dem Gewichtsverlust einer mit Bleioxyd überdeckten neuen Menge bestimmt.

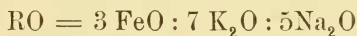
Die gefundenen Percente sind:

		Moleküle	
Schwefelsäure	46·90	= 0·586	= 13
Eisenoxyd	21·20	= 0·132	= 3
Eisenoxydul	2·92	= 0·040	} = 5
Kali	9·87	= 0·104	
Natron	4·65	= 0·075	
Wasser	14·58	= 0·810	= 18
<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/>		100·12	

Darnach ergibt sich folgendes Verhältniss:



wobei



zu setzen ist.

Das hier zum erstenmale als Mineral auftretende Doppelsalz ist als künstliches Laboratoriumsproduct schon längst bekannt. Es ist nämlich, wie der Vergleich beider ganz zweifellos feststellt, nichts anderes, als das von Maus¹ in den zwanziger Jahren zuerst dargestellte, später von Scheerer² chemisch und von Haidinger³ rücksichtlich seiner optischen Verhältnisse genauer untersuchte sogenannte Maus'sche Salz. Dieses von Haidinger kurz Mausit genannte Salz wurde theils zufällig aus einer Auflösung von Eisenalaun (Voltait?) erhalten, theils absichtlich in der Weise dargestellt, dass eine Lösung von normalem schwefelsauren Eisenoxyd mit Ätzkali solange versetzt wurde, als der Niederschlag noch verschwand.

Ich erhielt das Salz ganz unerwartet, als ich durch Zusammenbringen der Voltaitbestandtheile im Verhältniss des Analysenergebnisses künstlich Voltait darstellen wollte, da mir dies nach dem von Abich angegebenen Verfahren missglückt war. Die Lösung wurde in Ofenwärme der langsamen Verdunstung über-

¹ Pogg. Ann. (11) 78.

² Pogg. Ann. (87), 73.

³ Sitzbr. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien (11), 393.

lassen, wobei sich an Stelle des erwarteten Voltaits eine weisse Masse ausschied, welche dicht besäet war mit schön sechsseitigen gelben Täfelchen des Metavoltins. Die Analyse dieser Kryställchen ergab vollständige Übereinstimmung mit dem natürlichen Minerale.

Da in Folge des Schwefelsäuregehaltes die Analyse auf ein normales Salz hinzudeuten schien, versuchte ich die Darstellung von Metavoltin einfach durch Vermengen einer Lösung von normalem schwefelsauren Eisenoxyd mit normalem schwefelsauren Kali im richtigen Verhältniss, und erhielt sowohl hier als auch jedesmal, so oft schwefelsaures Eisenoxyd mit schwefelsaurem Kali in irgend welchem Verhältniss vermischet wurden, nach langsamem Verdunsten sehr schöne Krystalle.

Ein Überschuss von schwefelsaurem Kali wird desshalb besser vermieden, weil das in blumenkohllartigen Formen mit auskrystallisirende Kalisulfat von Metavoltin schwerer zu trennen ist als überschüssiges schwefelsaures Eisenoxyd.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle lösen sich leichter in Wasser als die natürlichen. Die morphologischen und physikalischen Eigenschaften lassen sich an ihnen leichter beobachten, als an dem öfter zerbrochenen natürlichen Minerale.

Solange die Krystalle noch in der Mutterlauge sind, zeigt sich keinerlei Spaltbarkeit. Sie sind klar, sehr scharf umgrenzt und häufig zu Krusten verwachsen. Nach flüchtigem Waschen und Trocknen tritt sehr deutlich die Spaltbarkeit nach der Basis und der Perlmutterglanz auf letzterer hervor. Aber auch längs der *c*-Achse erkennt man eine feine Faserung, welche vielleicht die Ursache der Undurchsichtigkeit längerer Säulen längs *c* ist.

Das künstliche Salz wurde wiederholt mit kleinen Abweichungen im Resultate analysirt. Zuerst von Maus, dann von Marignac¹ später von Anthon² und W. Richter, endlich in Scheerers Laboratorium von R. Richter. Zur letzteren Analyse dienten theils Krystalle, welche Hilgard aus Illinois in Dr. Schweizer's Laboratorium in Zürich dargestellt hatte, theils solche, welche in Scheerers Laboratorium selbst erhalten

¹ Ann. miner. (5), 9, 11.

² Repert. 76, 361.

wurden. Sämmtliche Analysen ergaben ein basisches Eisenoxyd-Kalisalz (ohne Eisenoxydul,) was Scheerer¹ veranlasste, daran Betrachtungen über die Bedeutung des Wassers in solchen Salzen zu knüpfen.

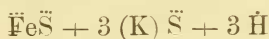
Von den Analysen mögen hier zwei, die von Maus und von R. Richter aufgeführt werden.

	Maus	Richter
Schwefelsäure.....	41·7	41·89
Eisenoxyd	20·8	21·06
Kali	23·1	20·48
Wasser	14·1	16·57

Maus leitete hievon die Formel:

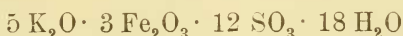


Scheerer die Formel:

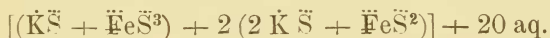


ab, wobei in letzterer Formel ein Theil des *K* durch *H* zu ersetzen ist.

In Gmelin-Knauts Chemie findet sich das Salz unter der Formel:



aufgeführt. Rammelsberg² gibt dieselbe Formel, jedoch mit 20 aq und dieser Gruppierung:



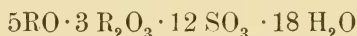
Den auffallenden Dichroismus dieses Salzes hat, wie schon erwähnt, Haidinger benützt, um den Nachweis zu liefern, dass der Dichroismus durch verschiedene Absorbtion des durchgehenden Lichtes und nicht durch „absolute Verschiedenheit der Färbung selbst“ hervorgebracht wurde. Die dort beschriebenen Erscheinungen stimmen so vollkommen mit denen an den vorliegenden natürlichen und künstlichen Krystallen überein, dass die Identität beider Substanzen nicht im geringsten in Zweifel gezogen werden kann.

¹ Beiträge zur näheren Kenntniss des polymeren Isomorphismus. Pogg. Ann. (87) 73.

² Handbuch der kryst. Chemie 241.

Die Analyse des natürlichen Minerals ergibt an Stelle eines Theiles von Kali Eisenoxydul und weicht sonst von denen des künstlichen Salzes nur in dem grösseren Gehalte an Schwefelsäure ab, wofür ich vor der Hand keine andere Erklärung weiss, als die, dass die Schuppen vielleicht durch freie Schwefelsäure zu den festen Aggregaten verkittet wurden.

Nimmt man letzteres, wofür ich allerdings bisher keinen positiven Nachweis aufzubringen vermochte, an, so lässt sich in Übereinstimmung mit dem künstlichen Maus'sehen Salze der Metavoltin durch die Formel



ausdrücken, worin $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{RO} = \text{K}_2\text{O}$ ist, von dem jedoch ein Theil durch Eisenoxydul und Natron ersetzt ist. Ich lasse hier eine Zusammenstellung der gefundenen mit den aus obiger Formel berechneten Werthen folgen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Gerechnet</u>
Schwefelsäure	46·90	44·47
Eisenoxyd	21·20	22·24
Eisenoxydul	2·92	3·34
Kali	9·87	10·16
Natron	4·65	4·78
Wasser	14·58	15·01
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100·12	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100·00

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass ein grosser Theil dessen, was in den Sammlungen unter dem Namen Misy liegt, wahrscheinlich hierher zu zählen ist, wenigstens erwies sich sämmliches „Misy“, das ich zum Vergleiche beizog, als unser Mineral. Ein diesbezüglicher Irrthum ist um so begreiflicher, als die Beschreibungen, die sich vom Misy finden, häufig nahezu vollständig mit der unseres Metavoltins übereinstimmen, H. Rose¹, der eine Analyse des Misy ausführte, lässt es allerdings zweifelhaft, ob die Täfelchen reguläre Sechsecke seien, hebt aber den Perlmutterglanz auf der Spaltungsfläche hervor.

¹ Pogg. Ann. 27, 311.

Haidinger¹ führt es als Begleiter des Botryogen auf, also in derselben Gesellschaft, in der der Metavoltin bei uns erscheint. Als Einschluss in Roemerit, einem Minerale, welches, wie aus dem Folgenden hervorgeht, mit Botryogen identisch ist, erwähnt Grailich² das „Misy“ und bildet es auch ab. Aus diesen Abbildungen ist wenigstens die grösste Ähnlichkeit mit dem Metavoltin zu entnehmen. List³, welcher das Misy des Rammelsberges analysirte, sagt, dass dasselbe aus „rhombischen Tafeln bestände, deren kleinere Seitenkante (?) abgestumpft ist“, eine Beschreibung, durch die man keine klare Vorstellung von der Gestalt des Minerals erhält. Leider liegen, soweit mir bekannt keine optischen Untersuchungen des Misy vor, welche über das Krystallsystem sichere Auskunft gegeben hätten.

Dazu kommt, dass alle bisherigen Analysen von Misy mit nicht genügend reinem Material ausgeführt werden konnten und somit dessen Zusammensetzung nur auf Umwegen erschlossen wurde. Es wird daher in Zukunft nothwendig sein, das Misy schärfer zu charakterisiren, um Verwechslungen zu vermeiden.⁴

Botryogen.

Wie eingangs erwähnt, bildet der vorliegende Botryogen das Muttermineral der kleineren Voltaitkrystalle. Er erscheint in derben krystallinen Massen von lichtbraunvioletter Farbe und lebhaftem Glasglanz. Das Mineral ist in dünneren Platten durchsichtig, spröde, zeigt violettweisslichen Strich, besitzt die Härte 2·5 und ein spezifisches Gewicht von 2·138. In kaltem Wasser ist es mit bräunlichvioletter Farbe klar löslich; die Farbe verschwindet nach Zusatz von Schwefelsäure. Die wässrige Lösung reagirt sauer, beim Kochen scheidet sich ein gelber Niederschlag ab; vor dem Löthrohr bläht es sich und wird braun.

Da viel Substanz vorhanden war, liess sich eine genügende Menge (1·035 Grm. 0·978 und 0·988 Grm.) vollkommen reinen Materials zu drei Analysen aussuchen.

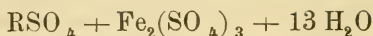
¹ Pogg. Ann. 12, 491.

² Sitzb. d. Akad. d. Wiss. Wien 28. 272.

³ Ann. d. Chemie und Pharm. 74, 239.

⁴ Vgl. die Schlussbemerkung.

Die Analysen führen zur Formel:

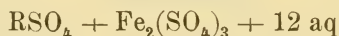


in welcher $\text{R} = 5\text{Fe} : 7 \text{Mg}$ ist.

Die gefundenen und berechneten Procente sind folgende:

	Gefunden	Berechnet
Schwefelsäure	40·95	41·70
Eisenoxyd	20·50	20·85
Eisenoxydul	4·12	3·91
Magnesia	3·59	3·05
Wasser	30·82	30·49
	<hr/>	<hr/>
	99·98	100·00

Die vorliegende Analyse lässt sich zwar nicht leicht mit jener von Berzelius durchgeführten Botryogenanalyse in Einklang bringen, welche Haidinger¹ anführt, besonders da in derselben der ganze Gehalt an Magnesia für fremdartig angesehen wird, geht aber gut mit der von L. Tschermak vorgenommenen bei Grailich² aufgeführten Analyse des Roemerits zusammen, für welchen Grailich die Formel



schreibt, worin $\text{R} = 2\text{Zn} : 7 \text{Fe}$ zu setzen ist. Unser Botryogen unterscheidet sich also vom Roemerit nur durch den etwas grösseren Wassergehalt und darin dass R durch Fe und Mg vertreten ist.

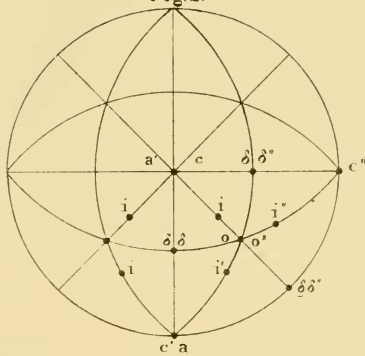
Es folgen hier die beiden Analysen Tschermak (T) und Blaas (B) in Parallele:

	Roemerit (T)	Botryogen (B)
Schwefelsäure	40·73	40·95
Eisenoxyd	20·63	20·50
Eisenoxydul	6·26	4·12
Zinkoxyd	1·97	—
Magnesia	—	3·59
Wasser	27·63	30·82
	<hr/>	<hr/>
	97·22	99·98

¹ Pogg. Ann. 12. 491.

Sitzbr. d. kais. Akademie d. Wiss. Wien 28, 278.

Fig. 2.



N
+

Fig. 5.



N
+

Fig. 6.



Fig. 3.

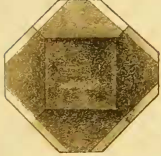


Fig. 1.

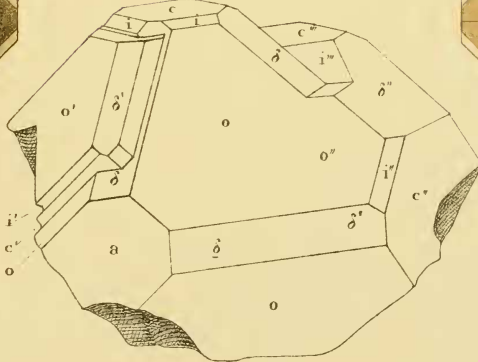
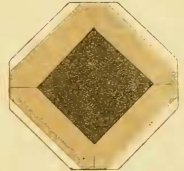


Fig. 4.



N
+

N
+

Fig. 7.

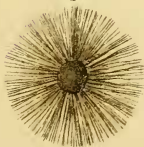


Fig. 9.

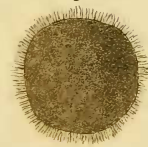


Fig. 8.

